

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 4115140345

(43)Date of publication of application : 25.05.1999

(51)Int.Cl.

C09D 4/06
C09D123/28

(21)Application number : 09-323733

(71)Applicant : ORIGIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.11.1997

(72)Inventor : UEDA TAKEHARU
MOTOJIMA YASUHIRO

(54) CONDUCTIVE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a conductive coating composition having excellent adhesion to a polyolefin plastic substrate, solvent resistance, film hardness and storage stability and low surface resistivity by mixing a resin composition obtained by radical-polymerizing a chlorinated polyolefin resin having a specified or lower chlorine content with a radical-polymerizable monomer in a specified ratio with a metallic powder.

SOLUTION: There is used a resin composition obtained by radical-polymerizing 2-60 pts.wt. chlorinated polyolefin resin having a chlorine content of 50 wt.% with 98-40 pts.wt. radically polymerizable monomer together with, optionally, an organic solvent. It is desirable that the radically polymerizable monomer comprises 0.05-10.0 wt.%, based thereon, polyfunctional radically polymerizable monomer. The radically polymerizable monomer is desirably one which can give a radical polymer having a glass transition temperature of 50° C or above. The resin composition is desirably one having a weight-average molecular weight of 50,000-1,000,000 in terms of the polystyrene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 4 0 3 4 5

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 5 月 25 日

(51) Int. Cl.⁶

C 0 9 D 4/06

123/28

識別記号

F I

C 0 9 D 4/06

123/28

審査請求 未請求 請求項の数 4

F D

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-323733

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 11 月 10 日

(71) 出願人 000103976

オリジン電気株式会社

東京都豊島区高田 1 丁目 18 番 1 号

(72) 発明者 上田 丈晴

東京都豊島区高田 1 丁目 18 番 1 号 オリジン

電気株式会社内

(72) 発明者 源島 康広

東京都豊島区高田 1 丁目 18 番 1 号 オリジン

電気株式会社内

(54) 【発明の名称】 導電性塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】 物理的、化学的な前処理を行わずに付着性、耐溶剤性、塗膜硬度、貯蔵安定性に優れ、かつ表面の比電気抵抗値の低い低コストの導電性塗料組成物を提供すること。

【構成】 塩素含有率 5 0 重量%以下の塩素化ポリオレフィン樹脂 2 ～ 6 0 重量部と少なくとも 1 種類以上のラジカル重合性単量体 9 8 ～ 4 0 重量部とを必要に応じて有機溶剤と共にラジカル重合して得られる樹脂組成物と、金属粉とを混合してなる導電性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩素含有率 50 重量%以下の塩素化ポリオレフィン樹脂 2～60 重量部と少なくとも 1 種類以上のラジカル重合性単量体 98～40 重量部とを必要に応じて有機溶剤と共にラジカル重合して得られる樹脂組成物と、金属粉とを混合してなる導電性塗料組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のラジカル重合性単量体はその 0.05 重量%～10.0 重量%が多官能性のラジカル重合性単量体であることを特徴とする導電性塗料組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の前記ラジカル重合性単量体はラジカル重合時のガラス転移温度が 50℃以上であることを特徴とする導電性塗料組成物。

【請求項 4】 請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、ポリスチレン換算での重量平均分子量が 5 万～100 万であることを特徴とする導電性塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】 この発明は、導電性塗料組成物、特にポリオレフィンなどのプラスチック基材にプライマーの処理を施さなくても、密着性、耐溶剤性等の性能に優れ、かつ導電性に優れた導電性塗料組成物に関する。

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

【0002】 従来の技術としては、例えば電化製品、OA 機器、移動体通信機、電池駆動自動車、灯具などにおいては、それら機器の作動時に発生する不要輻射電磁波による外部環境への影響や周辺機器の誤作動、あるいは外部からの不要輻射電磁波の影響によるこれら機器の誤作動などがしばしば問題となるため、不要輻射電磁波の低減は重要な課題となっている。

【0003】 不要輻射電磁波の低減方法としては、不要輻射電磁波の発生原因となる製品内部を金属板などの導電性材料を用いて電磁シールドする方法や、機器のキャビネット内面にメッキ処理を行い、導電性を付与させることにより電磁シールドする方法、さらに導電性塗料の塗布による電磁シールドの方法などがとられている。

【0004】 これら電磁シールド方法のなかでも特に導電性塗料の塗布による方法は、作業の容易さ、複雑な形状のキャビネットへの対応、コスト等の面で有利である。

【0005】 他方、製品を構成する材料に目を向けてみると、前記電化製品等のキャビネットに使用される材料としては、コストやリサイクル性に優れている理由からポリオレフィン系基材が多く用いられるようになってきている。

【0006】 従来の場合には、従来 ABS 樹脂素材などに使用されてきた導電性塗料をポリオレフィン素材に適用する場合が多く、この場合にはポリオレフィン系樹

脂は一般に結晶性が高く極性も小さいことから塗料等が付着しにくいという欠点を有しているため、塗装に際して研磨等の物理的処理、クロム酸混液、溶剤等による化学的処理、その他プラズマやコロナ放電による処理等の前処理を施す必要がある。これら前処理工程には設備を必要とすること、被塗物の形状によっては均一に処理できないこと、コスト高を招く等の問題があった。

【0007】 また、ポリオレフィン系基材に付着性の良い各種プライマーが提案されているが、このようなプライマーを使用する場合にはやはりコストが高くなるなどの問題があった。

【0008】 ポリオレフィン素材に対しての付着性、耐溶剤性、硬度等の塗膜性能を改良した塗料用樹脂組成物としては、塩素化ポリオレフィンとアクリル系重合体とからなる樹脂組成物が知られているが、かかる樹脂組成物を用いて導電性塗料組成物を構成した場合は、樹脂の相溶性が悪いことに起因する塗料貯蔵時における樹脂成分の分離があることに加えて、金属粉等を混合して導電性塗料を構成した場合、塗膜表面の電気抵抗値が高くなる等の問題があるため、未だポリオレフィン素材への付着性と低い表面抵抗値の双方を満足する導電性塗料は提案されていない。

【0009】 この発明は、このような従来の問題点に着目してなされたものであって、物理的、化学的な前処理工程を施していないポリオレフィン系プラスチック基材への付着性、耐溶剤性、塗膜硬度、貯蔵安定性に優れ且つ、表面電気抵抗値の低い導電性塗料組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】 上述のような課題を解決するために、請求項 1 に記載の発明は、塩素含有率 50 重量%以下の塩素化ポリオレフィン樹脂 2～60 重量部と少なくとも 1 種類以上のラジカル重合性単量体 98～40 重量部とを必要に応じて有機溶剤と共にラジカル重合して得られる樹脂組成物と、金属粉とを混合してなる導電性塗料組成物を提供するものである。

【0011】 上述のような課題を解決するために、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の前記ラジカル重合性単量体はその 0.05 重量%～10.0 重量%が多官能性のラジカル重合性単量体であることを特徴とする導電性塗料組成物を提供するものである。

【0012】 上述のような課題を解決するために、請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 又は請求項 2 のいずれかに記載の前記ラジカル重合性単量体はラジカル重合時のガラス転移温度が 50℃以上であることを特徴とする導電性塗料組成物を提供するものである。

【0013】 上述のような課題を解決するために、請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、ポリスチレン換算での重量平均分子量が 5 万～100 万

であることを特徴とする導電性塗料組成物を提供するものである。

【本発明を実施するための形態】

【0014】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、塩素化ポリオレフィン樹脂を含む。この塩素化ポリオレフィン樹脂とは、塩素含有率が50重量%以下のポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、及びそれらのカルボン酸またはその酸無水物変性ポリマー等である。

【0015】 このポリマー変性処理用の不飽和カルボン酸またはその酸無水物とは、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などを示す。

【0016】 本発明の樹脂組成物に用いる塩素化ポリオレフィン樹脂の塩素含有率は50重量%以下が好ましい。塩素含有率が50重量%以上では被塗装物であるポリオレフィン系樹脂基材に対する付着性が低下するため好ましくない。

【0017】 この塩素化ポリオレフィン樹脂は各種市販されており、例えばスーパークロン773H（日本製紙（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン45%溶液）、スーパークロン822（日本製紙（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン20%溶液）スーパークロン892L（日本製紙（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン20%溶液）、スーパークロン832L（日本製紙（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン30%溶液）、スーパークロンE（日本製紙（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン20%溶液）、ハードレン14LLB（東洋化成工業（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン30%溶液）、ハードレン14ML（東洋化成工業（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン30%溶液）、ハードレンBS-40（東洋化成工業（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン50%溶液）、ハードレンB-13（東洋化成工業（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン30%溶液）、ハードレンB-4000（東洋化成工業（株）製塩素化ポリオレフィン、トルエン30%溶液）など各種塩素化ポリオレフィン樹脂があげられる。

【0018】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物の固形物における塩素化ポリオレフィン樹脂の含有率は、2重量%～60重量%が好ましい。より好ましくは、3重量%～20重量%であり、更に好ましくは3重量%～10重量%である。

【0019】 この理由として、塩素化ポリオレフィン樹脂の含有率が2重量%以下では、ポリオレフィン系素材への付着性が不十分となるため好ましくない。また、塩素化ポリオレフィン樹脂の含有率が60重量%以上では、導電性塗料を構成した場合の塗膜表面の比電気抵抗値が高くなるために好ましくない。この塗膜表面の比電

気抵抗値は、樹脂組成物中の塩素化ポリオレフィン樹脂の含有率が増すにつれて高くなるため、塗装素材への付着性を満足する範囲内で最小の含有率に設定することが好ましい。

【0020】 本発明の導電性塗料組成物に用いられる樹脂組成物は、前記塩素化ポリオレフィン樹脂2～60重量部と、少なくとも1種類以上のラジカル重合性単量体98～40重量部とを、必要に応じて有機溶剤と共にラジカル重合して得られる樹脂組成であるが、ラジカル重合性単量体としては、アクリル酸またはメタクリル酸のエステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸、またはメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル、アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸、またはメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル、アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸、またはメタクリル酸の炭素数2～8のアルケニルエステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸、またはメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステル、アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシエチルメタクリレート等のアクリル酸、またはメタクリル酸の炭素数3～18のアルケニルオキシアルキルエステルがある。

【0021】 ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレンがある。

【0022】 ポリオレフィン系化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。その他、カプロラクトン変性アクリル酸エステル化合物、カプロラクトン変性メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、アリルアルコール、マレイン酸などが例示できる。

【0023】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂

組成物の分子量と導電性塗膜の表面比電気抵抗値には相関があり、分子量が大きくなるに従って電気抵抗値は小さくなる。このため分子量は大きいことが好ましいが、塗装時の塗装作業性を考慮すればポリスチレン換算での重量平均分子量として5万～100万が好ましい。より好ましくは10万～50万である。

【0024】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、ポリスチレン換算での重量平均分子量の大きい樹脂を得る方法として、多官能性のラジカル重合性単量体を用いる方法が好ましい。

【0025】 この理由として、本樹脂組成物は塩素化ポリオレフィン樹脂にラジカル重合性単量体を効率よくグラフト重合させるには比較的高温での反応を行うことが好ましいため、二官能性のラジカル重合性単量体のみを用いた場合では、分子量の大きな樹脂は得にくく、したがって電気抵抗値の低い導電性塗料も得にくい。そこで多官能性のラジカル重合性単量体を併用すれば、グラフト効率がよく、かつ高分子量の樹脂組成物が得られる。すなわち、塗料の貯蔵安定性及びポリオレフィン系素材への付着性に優れ、かつ電気抵抗値の低い導電性塗料が得られる。

【0026】 多官能性のラジカル重合性単量体としては、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサジオール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサジオール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、トリアクリル酸トリメチロールプロパン等が例示できる。

【0027】 多官能性ラジカル重合性単量体の使用量は、ラジカル重合性成分の0.05重量%～10.0重量%が好ましい。より好ましくは0.1重量%～5重量%である。多官能性ラジカル重合性単量体の使用量が、ラジカル重合性成分の0.05重量%以下では、樹脂組成物の分子量を大きくする効果が小さいので好ましくない。また、多官能性ラジカル重合性単量体の使用量が、ラジカル重合性成分の10.0重量%以上では、分子量が大きくなりすぎるためゲル化を起こしたり、ゲル化を回避するために多量のラジカル重合開始剤を必要とする等の問題が生じるために好ましくない。

【0028】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、ラジカル重合性単量体もしくは2種以上のラジカル重合性単量体を使用した場合には、その混合物のみをポリマー化した場合のポリマーのガラス転移温度が50℃以上であるラジカル重合性単量体を用いることが好ましい。

【0029】 この理由として、樹脂組成物に使用するラジカル重合性単量体のガラス転移温度と導電性塗料を構成した場合の塗膜表面の比電気抵抗値に相関性がある

からで、ガラス転移温度が50℃以下であるラジカル重合性単量体を用いた場合では、導電性塗料を構成した場合に於ける塗膜表面の比電気抵抗値が小さくならないために好ましくない。

【0030】 この場合の樹脂組成物のガラス転移温度は、使用する塩素化ポリオレフィン樹脂の種類や使用量、分子量によって変化し、実測での値は一般に明確な値の記述は困難であるので、特に本発明の請求項に述べるガラス転移温度は、ラジカル重合性単量体成分に限定し、例えば2種類の単量体からなる共重合体のガラス転移温度Tgの場合は、両成分のガラス転移温度(Tg1, Tg2)及び重量分率(W1, W2)で表す次式で得たものとする。

$$Tg = W1 \times Tg1 + W2 \times Tg2$$

【0031】 本発明の導電性塗料組成物に用いる樹脂組成物は、ラジカル重合性単量体成分を溶液重合法によるラジカル重合を行うことで得られる樹脂であり、通常のアクリル樹脂やビニル樹脂などのラジカル重合反応と同様の方法、条件で得ることができる。この様な合成反応の一例として、各単量体成分を有機溶剤に溶解し、ラジカル重合開始剤の存在下に窒素雰囲気下で60～180℃程度の温度で攪拌しながら加熱する方法を示すことができる。反応時間は、通常1～10時間程度とすれば良い。

【0032】 有機溶剤としてはエーテル系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤などを使用することができる。

【0033】 ラジカル重合開始剤としては、通常用いられているものを用いる事ができ、その一例としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物などを示すことができる。

【0034】 本発明の導電性塗料組成物は、前記樹脂組成物に金属粉を分散することで得られるものである。この金属粉としては、例えば粉末状の銅、ニッケル、銀、銀メッキ銅などが例示でき、通常の導電性塗料組成物に使用されている導電性付与材料を用いることができる。

【0035】 本発明の導電性塗料組成物には、必要に応じて、例えばポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、繊維素系樹脂、イソシアネート樹脂などと混合することができるが、それらの量は本発明の効果を維持するために30重量%を越えないことが好ましい。

【0036】 さらに、本発明の導電性塗料用樹脂組成物には、必要に応じて、公知の塗面調整剤、流動性調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、硬化触媒、体質顔料、着色顔料、金属顔料、マイカ粉顔料、染料、有機溶剤等を加えることができる。

【0037】 この導電性塗料組成物は通常、有機溶剤、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶剤等の単独もしくは混合溶剤で希釈して、スプレー塗装、ロール塗装、ハケ塗り等の一般的な塗装方法によって塗装することができる。

【実施例】

【0038】 以下この発明を実施例を用いて説明するが、これによって本発明を限定するものではない。

【0039】 実施例1

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 窒素導入管、温度計、冷却管、滴下ロート、攪拌装置を備えた1リットルの丸底四つ口フラスコに、トルエン37.0g、ハードレンB-4000(東洋化成(株)製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液)70.0g、メタクリル酸メチル206.4g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0g、メタクリル酸3g、エチレングリコールジメタクリレート0.6gを加えて窒素ガスを吹き込みながら加熱攪拌した。フラスコ内温度が105℃に達した時点でカドックスB-75AW(化薬アクゾ(株)製ベンゾイルパーオキサイド、75%水湿潤品)0.9gをトルエン5gで溶解した混合液を添加した。

【0040】 フラスコ内温度を105℃に保ち、初めにカドックスB-75AWを添加してから45分後、90分後、135分後にそれぞれカドックスB-75AW0.9gをトルエン5gで溶解した混合液を添加し、更に90分間フラスコ内温度を105℃に保った後、常温まで冷却して反応を終了し、トルエン35gを加えて実施例1の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0041】 この実施例では、塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で6.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は106℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は17万であった。

【0042】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1の樹脂組成物30g、カーボニール255(INCO(株)製ニッケルパウダー)35g、トルエン20g、キシレン15gをディスパー分散により混合して実施例1の導電性塗料組成物を得た。

【0043】 実施例2

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施例1と同様な重合条件で、トルエン362.0g、ハードレンB-4000(東洋化成(株)製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液)130.0g、メタクリル酸メチル206.4g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0g、メタクリル酸3g、エチレングリ

コールジメタクリレート0.6gを加えて重合し、実施例2の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0044】 この実施例は塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で11.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は106℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は18万であった。

【0045】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で実施例2の導電性塗料組成物を得た。

【0046】 実施例3

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施例1と同様な重合条件で、トルエン320.0g、ハードレンB-4000(東洋化成(株)製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液)300.0g、メタクリル酸メチル206.4g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0g、メタクリル酸3g、エチレングリコールジメタクリレート0.6gを加えて重合し、実施例3の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0047】 この実施例は塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で23.0重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は106℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は20万であった。

【0048】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で実施例3の導電性塗料組成物を得た。

【0049】 実施例4

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施例1と同様な重合条件で、トルエン377.0g、ハードレンB-4000(東洋化成(株)製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液)70.0g、メタクリル酸メチル176.4g、メタクリル酸ノルマルブチル120.0g、メタクリル酸3g、エチレングリコールジメタクリレート0.6gを加えて重合し、実施例4の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0050】 この実施例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で6.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は71℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は18万であった。

【0051】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で実施例4の導電性塗料組成物を得た。

【比較例】

【0052】 比較例1

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) カドックスB-75AWの添加量をそれぞれ3.5gとした以外は、実施例1と同様な重合条件で、トルエン377.0g、ハードレンB-4000(東洋化成(株)製塩

10

20

30

40

50

素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液) 70.0 g、メタクリル酸メチル204.0 g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0 g、メタクリル酸3 g、エチレングリコールジメタクリレート3.0 gを加えて重合し比較例1の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0053】 この比較例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で6.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は105℃、ラジカル重合性単量体の3.0重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は150万であった。

【0054】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で比較例1の導電性塗料組成物を得た。

【0055】 比較例2

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) カドックスB-75AWの添加量をそれぞれ7.5 gとした以外は、実施例1と同様な重合条件で、トルエン377.0 g、ハードレンB-4000 (東洋化成(株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液) 70.0 g、メタクリル酸メチル207.0 g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0 g、メタクリル酸3 gを加えて重合し、比較例2の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0056】 この比較例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で6.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は105℃、多官能性のラジカル重合性単量体は含まれない。樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は3万であった。

【0057】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で比較例2の導電性塗料組成物を得た。

【0058】 比較例3

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施例1と同様な重合条件で、トルエン390.0 g、ハードレンB-4000 (東洋化成(株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液) 15.0 g、メタクリル酸メチル206.4 g、メタクリル酸ターシャリーブチル90.0 g、メタクリル酸3 g、エチレングリコールジメタクリレート0.6 gを加えて重合し、比較例3の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0059】 この比較例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で1.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は105℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は18万であった。

【0060】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で比較例3の導電性塗料組成物を得た。

【0061】 比較例4

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施

例1と同様な重合条件で、ハードレンB-4000 (東洋化成(株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液) 500.0 g、メタクリル酸メチル34.4 g、メタクリル酸ターシャリーブチル15.0 g、メタクリル酸0.5 g、エチレングリコールジメタクリレート0.3 gを加えて重合し、比較例4の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0062】 この比較例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が36.4%で、成分中固形分で75.0重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は105℃、ラジカル重合性単量体の0.6重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は15万であった。

【0063】 (導電性塗料組成物の調整) 比較例4の樹脂組成物33 g、カーボニール255 (INCO(株) 製ニッケルパウダー) 35 g、トルエン17 g、キシレン15 gをディスパー分散により混合して、比較例4の導電性塗料組成物を得た。

【0064】 比較例5

(導電性塗料組成物に使用する樹脂組成物の合成) 実施例1と同様な重合条件で、トルエン377.0 g、ハードレンB-4000 (東洋化成(株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂、トルエン30%溶液) 70.0 g、メタクリル酸メチル86.4 g、メタクリル酸ノルマルブチル210.0 g、メタクリル酸3 g、エチレングリコールジメタクリレート0.6 gを加えて重合し比較例5の導電性塗料に用いる樹脂組成物を得た。

【0065】 この比較例では塗料用樹脂組成物の加熱残分が40.0%で、成分中固形分で6.5重量%の塩素化ポリオレフィン樹脂を含み、アクリル成分のガラス転移温度は45℃、ラジカル重合性単量体の0.2重量%は多官能性単量体であり、樹脂組成物のポリスチレン換算での重量平均分子量は20万であった。

【0066】 (導電性塗料組成物の調整) 実施例1と同様の条件で比較例5の導電性塗料組成物を得た。

【導電性塗料の評価方法】

【0067】 塗料調整と塗装乾燥

ポリプロピレン成型素材に前記実施例及び比較例で得た塗料用樹脂組成物を、トルエン50重量%、酢酸エチル30重量%、キシレン20重量%からなる混合溶剤で希釈し、エアースプレー塗装により乾燥膜厚が30 μmになるように均一に塗装を行った。エアースプレー終了後、5分間静置し、80℃のボックス型乾燥炉で30分間の乾燥を行った。強制乾燥終了後、25℃の室内で5日間放置した後に各試験を行った。試験結果は表1のとおりである。

【0068】 塗膜試験項目と評価方法

密着性試験: 1 mm × 1 mm × 100個基盤目カット、セロハンテープ剥離試験後の付着状態を相対的に評価。
耐湿密着性試験: 65℃95RH%の恒温槽中に240

時間静置後、1mm×1mm×100個基盤目カット、セロハンテープ剥離試験後の付着状態を相対的に評価。
貯蔵安定性：供試塗料 1Kg を 25℃ の室内で密封保存した場合での貯蔵時の塗料成分の分離等を相対的に評価。

塗装作業性：供試塗料をスプレー塗装した場合の作業性を相対的に評価。

表面導電性試験：塗膜表面における電気抵抗値。

電磁シールド適性：供試塗料を電磁シールド塗料に用いた場合の適性を相対的に評価。

【0069】 試験評価判定基準

◎：極めて良好

○：良好

△：やや劣るが使用可能範囲

×：不良

【発明の効果】

【0070】 以上説明したように、この発明においては物理的、化学的な前処理工程を施していないポリオレフィン系プラスチック基材へ直接塗装が可能であるにもかかわらず、付着性、耐溶剤性、塗膜硬度、貯蔵安定性に優れ、かつ表面の比電気抵抗値の低い導電性塗料組成物の提供を可能にした。

10 【0071】 また、本発明の導電性塗料組成物は特に電磁シールド用塗料として適しており、コスト性に優れた電磁シールド用塗料及びそれを用いた塗装品の提供を可能にした。

【表 1】

供試樹脂概要と試験項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
塩素化 P P 樹脂含有率 (%)	6. 5	11. 5	23. 0 %	6. 5	6. 5	6. 5	1. 5	75. 0	6. 5
シリル重合性成分のシリル転移温度(°C)	106	106	106	71	105	105	105	105	45
多官能性単量体の含有率 (%)	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	3. 0	-	0. 2	0. 6	0. 2
樹脂組成物の重量平均分子量 PS換算	17万	18万	20万	18万	150万	3万	18万	15万	20万
密着性試験結果	○	◎	◎	○	○	○	×	◎	○
耐湿密着性試験結果	○	◎	○	○	○	○	×	△	△
塗料貯蔵時の安定性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	△	◎
塗接作業性	○	◎	◎	◎	×	◎	△	◎	◎
表面導電性試験結果 (Ω/sq)	0. 6	1. 0	1. 0	1. 5	0. 7	30. 0	0. 6	5. 5	15. 0
電磁シールド適性	○	○	○	○	○	×	○	△	×